



一酸化炭素吸着に誘起される多孔性配位高分子の構造変化の X 線吸収スペクトル観察 3

日下心平¹、佐藤洋平¹、上代洋²、堀彰宏³

1. 京都大学高等研究院、2. 新日鐵住金株式会社、3. 名古屋大学工学系研究科

キーワード：多孔性配位高分子、金属有機構造体、ガス吸着、

1. 背景と研究目的

我々のグループは、既存材料とは全く異なるメカニズムで CO (一酸化炭素) を分離可能な多孔性配位高分子(PCP)を発見した¹。この第一世代 CO 分離 PCP (以降 PCP1) の特性を向上させ、実用材料として利用可能な優れた特性を発現する第二世代 PCP(以降 PCP2) を開発したが、特性向上の原因が未解明である。本研究では、PCP2 の優れたガス分離メカニズム解明を目的とし、ガス導入時の PCP の金属イオン第一配位圏の構造を X 線吸収法(XAFS)により検討した。

2. 実験内容

本 PCP は、ガスの圧力、温度によってその構造を変える特徴がある。このため、XAFS 測定は、(1) 4K ~300K まで制御可能なクライオスタット、(2) サンプルの雰囲気真空~1 気圧まで制御可能 (各種ガス導入が可能) なガス導入管付き 3 連式セル、(3) ガス圧制御装置、から成る自作システムを利用して行われた。本システムにより、サンプルの in situ での減圧加熱処理や、真空/任意のガス種・ガス圧、温度での測定が可能になる。クライオスタットは、精密かつ自由な温度制御が可能にするが、サンプルの交換に時間がかかる欠点がある。3 個のサンプルをセット可能な本システムはそれを解決し、多くの測定を迅速に行う事が可能となる



写真左：ガス配管付き 3 連式セル

写真右：ガス制御システム

3. 結果および考察

合成時構造の PCP2 の XAFS スペクトルより得られた動径分布関数は 1.5 \AA に最大極大を持つことがこれまでの測定で明らかとなっていた。今回、PCP2 を $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 真空下で乾燥させた後、上記システムを利用して、 273 K で 100 kPa の CO ガスを導入し、XAFS 測定を行った。その結果、得られた XAFS スペクトルは合成時構造のものと同様であり、金属イオン周りの局所構造についても、CO 吸着構造が合成時構造と同一であることが示唆された。

4. 参考文献

1. H. Sato, et al. *Science* **2014**, *343*, 167.